

Лекция 15. Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики относятся к классу полярных диэлектриков, у которых направление спонтанной поляризации можно изменять приложением электрического поля. Поэтому их можно рассматривать как подкласс пьезоэлектриков.

Итак, сегнетоэлектрики – это кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном диапазоне температур и в отсутствие внешних электрических полей спонтанной электрической поляризацией, т.е. электрическим дипольным моментом. Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков может существенным образом изменяться под влиянием внешних воздействий: электрических полей, давления, температуры и других внешних факторов. Изменение средних положений ионов при возникновении спонтанной поляризации обычно гораздо меньше, чем расстояние между соседними ионами. Поэтому направление спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках легко изменяется под влиянием внешних воздействий.

Изменение структуры неполярной (параэлектрической) фазы, переводящее ее в полярную фазу, может происходить либо за счет смещения ионов, либо за счет упорядочения некоторых ионных групп, занимающих в неполярной фазе несколько неэквивалентных положений. В первом случае происходит фазовый переход типа смещения, а во втором – фазовый переход типа порядок-беспорядок.

При фазовом переходе в более низкосимметричное состояние возможно возникновение нескольких физически эквивалентных состояний новой симметричной структуры, по разному ориентированных по отношению к бывшей ранее структуре. Такие области структуры с однородной атомно-кристаллической, магнитной или электрической структурами, определенным образом повернутые или сдвинутые относительно друг друга, называются доменами. Домены ограничены границами, в которых происходит постепенный переход от структуры одного домена к структуре соседнего домена. Образование многодоменной (или полидоменной) структуры энергетически выгодно, так как в отличие от монодоменного кристалла полидоменный кристалл не создает вокруг себя электрическое поле. В зависимости от температуры, свойств окружающей среды и структурных дефектов в сегнетоэлектрике образуется устойчивая полидоменная структура с размерами доменов от сотых долей до нескольких миллиметров.

Высокая поляризуемость полидоменных сегнетоэлектриков и их монодоменизация приводят к большой величине диэлектрической проницаемости, пьезо- и пьезоэлектрических коэффициентов. Так сегнетоэлектрик - ниобат лития обладает превосходными пьезоэлектрическими свойствами.

В сегнетоэлектриках приложенные электрические поля могут смещать доменные границы, причем объем доменов, ориентированных по полю, увеличивается за счет доменов, ориентированных против поля. Это

обстоятельство приводит к возникновению внутреннего электрического поля, компенсирующего воздействие внешнего поля. При некотором значении внешнего поля кристалл переходит в моноклинное состояние. Перестройка доменной структуры под действием поля определяет характер зависимости поляризации P от приложенного поля (рис. 3.4), имеющий вид петли гистерезиса. В сильном поле кристалл становится моноклинным; при последующем уменьшении поля до нуля поляризация становится отличной от нуля и называется остаточной ($P_{ост}$). Поляризация кристалла обращается в нуль только при приложении достаточно большого поля противоположного знака. Это поле называется коэрцитивным полем E_c .

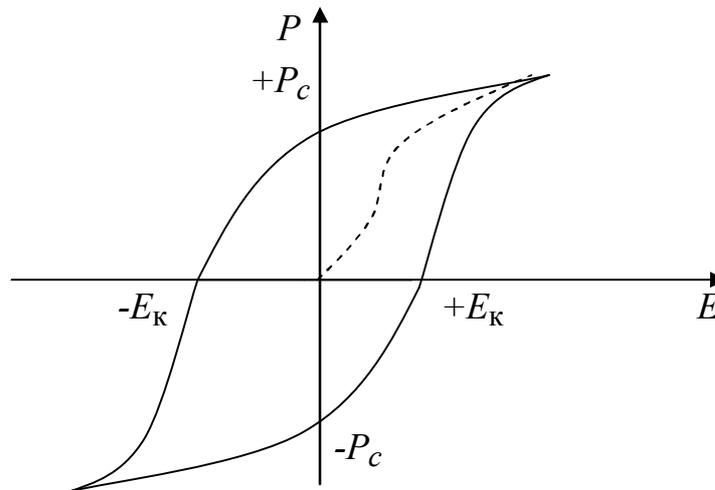


Рис. 3.4. Диэлектрический гистерезис

Разновидностями сегнетоэлектриков являются сегнетополупроводники и сегнетоэластики. Сегнетополупроводники – это материалы, одновременно обладающие сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами.

Сегнетополупроводниками являются полупроводники группы A^4 , B^6 , обладающие малой шириной запрещенной зоны $\varepsilon \approx 0,1-0,3$ эВ. К ним относятся теллурид германия (GeTe), теллурид свинца (PbTe) и твердые растворы на их основе. Сегнетопьезополупроводниковыми свойствами также обладают керамики на основе легированного титаната бария.

Следует отметить, что к сегнетоэлектрикам-полупроводникам относятся и сегнетоэлектрики с большой шириной запрещенной зоны. Полупроводниковые свойства у них возникают за счет сильного легирования ионами группы железа (Fe, Mn, Cu) или группы редких земель. Примером является ниобат лития. Чистый кристалл $LiNbO_3$ имеет коэффициент электропроводности $\gamma \approx 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Однако при концентрации ионов $Fe^{3+} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ γ возрастает до $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Сегнетополупроводниковыми свойствами так же обладают керамики, созданные на основе легированного титаната бария. Большинство сегнетополупроводников обладают значительной фотопроводимостью.

Сегнетоэластики – это вещества, в которых при понижении температуры возникает спонтанная деформация кристаллической решетки относительно исходной в отсутствие внешних механических напряжений. Спонтанная деформация является результатом структурного фазового перехода из более симметричной (параэластичная фаза) в менее симметричную (сегнетоэластичную фазу). При сегнетоэластическом переходе кристалл разбивается на сегнетоэластичные домены, которые отличаются ориентацией кристаллической решетки. Подобно тому, как электрическое поле переориентирует сегнетоэлектрические домены, механическое напряжение монодоменизирует сегнетоэластик, превращая его в однодоменный кристалл.

Сегнетоэлектрики, параэлектрики и антисегнетоэлектрики относятся к нелинейным диэлектрикам.

В сегнетоэлектриках $\epsilon \gg 1$ и поэтому выражение (3.9) можно приближенно записать как:

$$\epsilon \approx \frac{P}{\epsilon_0 E}. \quad (3.10)$$

Изменение поляризации в сегнетоэлектриках складывается из двух механизмов: индуцированной поляризации $P_{инд}$ и поляризации, связанной с переориентацией доменов $P_{дом}$:

$$P = P_{инд} + P_{дом}. \quad (3.11)$$

Как следует из анализа петли диэлектрического гистерезиса (рис. 3.4), при малых значениях поля E основной вклад в поляризацию вносит индуцированная часть $P_{инд}$. С ростом поля E вблизи точек переполяризации, характеризуемых значениями коэрцитивного поля E_k зависимость $\epsilon(E)$ проходит через максимумы (рис. 3.8), определяемые вкладом доменной переполяризации $P_{дом}$.

В параэлектриках, т.е. веществах, не обладающих полярной фазой, диэлектрическая проницаемость зависит как от температуры, так и электрического поля:

$$\epsilon(T, E) \approx \epsilon(T) - B \frac{C^4 E^2}{(T - O)^4}, \quad (3.12)$$

где $\epsilon(T) \approx \frac{C}{T - O}$, C - постоянная Кюри-Вейса, θ - температура фазового перехода, B - постоянная, пропорциональная ϵ_0 .

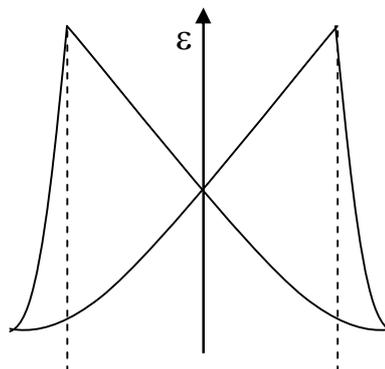




Рис. 3.5. Динамическая нелинейность

К параэлектрикам, в основном относятся сегнетоэлектрические кристаллы в неполярной фазе, т.е. при температуре выше точки фазового перехода. Для параэлектриков нелинейная зависимость поляризации от электрического поля проявляется уже в слабых полях и является безгистерезисной, поскольку отсутствует доменная структура.

Нелинейными свойствами обладают и антисегнетоэлектрики, т.е. вещества, у которых спонтанная поляризация скомпенсирована в пределах одной элементарной ячейки. В антисегнетоэлектриках фазовые переходы сопровождаются резким скачком диэлектрической проницаемости, которая имеет гистерезисный характер. Температура фазового перехода обычно сильно зависит от электрического поля, так что переход может осуществляться при наложении поля, а не за счет изменения температуры кристалла.

Впервые нелинейные диэлектрические свойства были обнаружены Поккельсом в 1920 г. у кристаллов сегнетовой соли. Интенсивные исследования начались с 1944 г., когда были обнаружены сегнетоэлектрические свойства кристаллов титаната бария (BaTiO_3). С этого же времени началось и практическое применение сегнетоэлектрических материалов.

В настоящее время в электронных приборах используется большое количество разнообразных сегнетоэлектриков. Основными сегнетоэлектрическими материалами являются: калий титанил фосфат (KTiOPO_4), титанат бария (BaTiO_3), ниобат калия (KNbO_3), ниобат лития (LiNbO_3), танталат лития (LiTaO_3), дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), молибдат гадолиния ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) в виде монокристаллов, пленок и керамик (цирконат-, титанат-станнат свинца-ниобия – ЦТС-N1, ЦТСЛ).

Таблица 3.2. Характеристики наиболее используемых сегнетоэлектрических материалов

Материал	T_k °C	P_c мкКл/см ²
Калий титанил фосфат	900	100
Титанат бария	130	30
Дигидрофосфат калия (КДР)	-150	4,7
Дитерофосфат калия (ДКДР)	-50	4,8
Ниобат лития	1200	15
Ниобат калия	435	30
Танталат лития	655	25
Триглицинсульфат (ТГС)	49	2,8
Титанат свинца	490	60

Молибдат гадолия	160	0,2
------------------	-----	-----

T_k – точка Кюри; P_c – спонтанная поляризация.

Сегнетоэлектрики отличаются от других классов диэлектриков наиболее высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов (сегнетова соль и сульфоидид сурьмы (SbSI)), пироэлектрических коэффициентов (триглицин сульфат) и диэлектрической проницаемости, что позволяет использовать их в различных приборах и устройствах.

Сегнетоэлектрики нашли широкое применение в электротехнике и электронике. Виды применений, основанные на ояде физических особенностей сегнетоэлектриков, приведены в табл. 3.3.

Наиболее общими требованиями для низкочастотных материалов является наибольшая достижимая величина диэлектрической проницаемости, а для высококачественных материалов – наименьшие диэлектрические потери и наивысшая температурная стабильность.

Таблица 3.3. Основные применения сегнетоэлектрических материалов

Физические особенности	Применение
Высокая диэлектрическая проницаемость	Электрические конденсаторы из сегнетокерамики с размытым ФП
	Сегнетополупроводниковые конденсаторы с барьерным слоем
	СВЧ резонаторы, конденсаторы из высокодобротных диэлектриков
Переключение спонтанной поляризации	Моно- и поликристаллические сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса
	ГС сегнетоэлектрик – люминофор
	ГС сегнетоэлектрик – фотопроводник
	ГС сегнетоэлектрик – полупроводник
Температурное изменение E и \square в окрестности ФП	Элементы термоизмерения и термоконтроля
	Термокомпенсирующие элементы
	Позисторы
Диэлектрическая нелинейность	Вариконды с эффективной нелинейностью
	Вариконды с реверсивной нелинейностью
	Нелинейные СВЧ и ВЧ элементы

Примечание: ФП – фазовый переход; ГС - гибридные структуры.

Высокая диэлектрическая проницаемость используется при создании керамических конденсаторов на основе титанатов, цирконатов и станнатов щелочноземельных металлов и висмута (титанат бария – $BaTiO_3$; калий титанил фосфат – $KTiOPO_4$).

В конденсаторах также используется эффект возникновения барьерной емкости на поверхности сегнетоэлектрика – полупроводника. В таких веществах на границе металл-полупроводник образуется обедненный носителями заряда слой. Барьерная емкость может достигать значений ~ 2 мкФ/м², а рабочее напряжение не превышает нескольких вольт.

Другой разновидностью конденсаторов являются полупроводниковые структуры с диэлектрическим слоем, получаемым термообработкой на воздухе титаната бария. Такие конденсаторы обладают повышенными значениями рабочих напряжений (10-100 В). Использование полупроводниковой керамики позволяет получать полярные конденсаторы, у которых один контакт не омический, а второй омический. Емкость таких конденсаторов в несколько раз больше, чем у неполярных конденсаторов.

В устройствах на основе переключения поляризации используется эффект реверсивной остаточной поляризации (эффект переключения). Для успешного его применения необходимы сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса и малой величиной коэрцитивного поля.

В приборостроении в качестве активных элементов измерительных, сигнальных и защитных устройств нашли применение позисторы – терморезисторы с аномально высоким положительным коэффициентом сопротивления. Их главной особенностью является резкое и обратимое изменение электрического сопротивления (до 10^6 раз) в сравнительно узком интервале температур ($\Delta T=10-50^\circ\text{C}$). В зависимости от состава материала позисторов положение этого интервала может измениться от -10 до $+400^\circ\text{C}$. Позисторным эффектом обладают керамические сегнетоэлектрики – полупроводники на основе BaTiO_3 и его твердых растворов $(\text{BaS}_2)\text{TiO}_3$, содержащих примесные ионы, за счет которых в запрещенной зоне создается большое количество донорных и акцепторных уровней. Вследствие этого такие кристаллы подобно примесным полупроводникам обладают высокой проводимостью, превышающей проводимость обычных беспримесных диэлектриков в 10^4-10^8 раз. Резкое повышение проводимости в полярной фазе происходит под влиянием градиентов электрических полей на границах доменов в кристаллах и зерен в керамиках. Выше точки Кюри T_c , т.е. в параэлектрической фазе проводимость резко уменьшается, поскольку внутренние электрические поля исчезают вместе с исчезновением спонтанной поляризации. Позисторы на основе сегнетоэлектриков - полупроводников применяются в системах теплового контроля.

Нелинейные свойства диэлектриков нашли применение в конструкции варикондов – переменных конденсаторов. Емкость такого конденсатора, между металлическими пластинами которого расположена прослойка из сегнетокерамики, нелинейно зависит от приложенного электрического поля. При подаче на конденсатор переменного напряжения, он будет эффективно преобразовывать напряжение на основной частоте в высшие гармоники. Такой же конденсатор может служить модулятором и фазовращателем радиосигналов в частотном диапазоне до 10^{10} Гц. Вариконды изготавливаются

в пределах от 10 пФ до 1 мкФ; изменение номинала емкости достигает 2-20 раз.

В качестве нелинейных элементов электронных и радиотехнических устройств используются сегнетоэлектрические керамики танталата калия (KTaO_3), титаната стронция (SrTiO_3), цирконата свинца (PbZrO_3).